Ueber

Buttersäuren verschiedenen Ursprungs.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde in der Naturwissenschaft

unter dem Präsidium

von

Dr. **Rudolph Fittig,**
o. Professor der Chemie an der Universität Tübingen

vorgelegt von

Carl Grünzweig
aus Schorndorf.

Giefsen, 1872.

Druck von Wilhelm Keller.

Ueber

Buttersäuren verschiedenen Ursprungs

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde in der Naturwissenschaft

unter dem Präsidium

von

Dr. Rudolph Fittig.
o. Professor der Chemie an der Universität Tübingen

vorgelegt von

Carl Grimwely
aus Bremen.

Gießen, 1872.
Druck von Wilhelm Keller.

Bekanntlich hat Chevreul *) in seiner classischen Arbeit über die Fette einer der flüchtigen Säuren, welche er aus den Verseifungsproducten der Kuhbutter abschied, den Namen Acide butyrique, d. i. Buttersäure beigelegt. Auf Grund der Resultate, welche er bei der Analyse des Bleisalzes dieser Säure erhalten hatte, drückte er die Zusammensetzung der wasserfreien Säure durch die Formel $C_8H_{11}O_3$ aus. Berzelius hielt diese Formel wegen der ungeraden Anzahl von Wasserstoffatomen für unwahrscheinlich und veränderte sie in $C_8H_{10}O_3$. Bromeis **) analysirte hierauf einen buttersauren Baryt, welchen Chevreul selbst dargestellt hatte, und gelangte zu der Formel $C_8H_{12}O_3$ für die wasserfreie Buttersäure.

Erst Pelouze und Gélis ***) und später Lerch †) haben die richtige Zusammensetzung der Buttersäure ermittelt.

---

*) Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale. Paris 1823.

) Ann. Chem. Pharm. **42, 67.

***) Daselbst **47**, 245.

†) Daselbst **49**, 248.

Sie drücken das Hydrat der Buttersäure durch die Formel $C_8H_{14}O_3 . H_2O$ aus. Seitdem ist die Buttersäure vielfältig theils als Product der Lebensthätigkeit von Pflanzen und Thieren, theils als Zersetzungsproduct pflanzlicher und thierischer Substanzen aufserhalb des Organismus beobachtet worden.

Zuerst fand sie J. Redtenbacher *) in dem wässerigen Destillate des Johannisbrods, der Frucht von Ceratonia siliqua. Später hat sie auch v. Gorup-Besanez **) in den älteren Früchten des Seifenbaums nachgewiesen und die Vermuthung ausgesprochen, dafs dieselbe auch in den älteren Tamarinden enthalten sei ***).

Nöllner †) war der Erste, welchem die Buttersäure als Product eines chemischen Processes begegnete. Er beobachtete unter den Producten der Gährung des weinsauren

---

*) Ann. Chem. Pharm. **57**, 177.

) Daselbst **69, 369.

***) Ueber das Vorkommen der Buttersäure mögen noch folgende Angaben hier Platz finden: Wunder fand sie in dem wässerigen Destillat der römischen Kamille (Anthemis nobilis), Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1855, 501; Chevreul beobachtete sie in den Früchten von Gingko biloba, Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1861, 454; und nach A. Geuther und O. Fröhlich ist dieselbe in den flüchtigen Säuren des Crotonöls enthalten, Chem. Centralbl. 1870, 18. Sie bildet ferner nach R. Wagner einen Gemengtheil der flüchtigen Säuren des Leberthrans, Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1849, 435. Nach Scherer, Ann. Chem. Pharm. **69**, 196 und nach Bloxam, Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1857, 558 kommt sie in der Fleischflüssigkeit des Menschen und der Säugethiere und nach Ersterem (Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1851, 597) auch in der Milzflüssigkeit vor. Schottin wies die Buttersäure im Schweifse, welcher vom Arm gesammelt war, Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1852, 704, und Brendeke, daselbst S. 705, im Fufsschweifse nach. Endlich zeigte auch noch Pelouze, dafs die saure Flüssigkeit, welche mehrere Laufkäfer (Carabus niger, aurat.) durch den After ausspritzen, aus Buttersäure besteht, Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1856, 716.

†) Ann. Chem. Pharm. **38**, 299.

Kalkes bei Sommerwärme eine Säure, welche viel Aehnlichkeit mit der Essigsäure zeigte und nannte sie deshalb Pseudoessigsäure.

Berzelius *) erklärte dieselbe für ein Gemenge von Essigsäure und Buttersäure, was auch spätere Untersuchungen von Niklès **) und von Limpricht und v. Uslar ***) bestätigten. Sie wurde deshalb Butteressigsäure genannt.

Pelouze und Gélis †) waren die Ersten, welche das Auftreten der Buttersäure bei der Gährung des Zuckers unter dem Einflufs von faulem Käse und gleichzeitiger Anwesenheit einer Base beobachteten. Sie hatten die Untersuchung von Fremy über die merkwürdige Veränderung, welche der Zucker bei Gegenwart thierischer Häute erleidet, sowie die Versuche von Boutron und Fremy über Milchgährung wiederholt und waren, durch die hierbei auftretende Wasserstoffentwickelung aufmerksam gemacht, zur Entdeckung der Gährungsbuttersäure geführt worden ††). Später ist die

---

*) Berzelius' Jahresbericht **22**, 234.

) Ann. Chem. Pharm. **61, 343.

***) Daselbst **94**, 321.

†) Daselbst **47**, 242.

††) Das Auftreten der Buttersäure bei der Gährung oder Fäulnifs verschiedener Zuckerarten, Eiweifskörper und anderer Thier- und Pflanzenproducte ist beobachtet worden : z. B. der Kartoffelkleie von Scharling, Ann. Chem. Pharm. **49**, 313; diabetischen Harns von Fonberg, daselbst **63**, 364; Klinger, daselbst **106**, 18; des äpfelsauren Kalks v. Liebig, daselbst **70**, 363; verschiedener Fucusarten von Stenhouse, daselbst **77**, 311; des Fibrins von Wurtz, daselbst **52**, 291; des Caseïns von Iljenko, daselbst **63**, 264; von Erbsen und Linsen Böhme, daselbst **64**, 328; der Hefe A. Müller, Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1852, 436 und O. Hesse, daselbst 1857, 403; der Runkelrübenschlempe von Feneulle, daselbst 1854, 441; des Waizenmehls von Sullivan, daselbst 1858, 230.

Ueber das Vorkommen der Buttersäure als Gährungs- oder Fäulnifsproduct vergleiche auch : Marchand, Ann. Chem. Pharm.

Buttersäure häufig als Oxydationsproduct organischer Substanzen beobachtet worden.

52, 293; Iljenko und Laskowski, daselbst **75**, 78; J. Pierre, Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1859, 364; E. Schweizer, daselbst 1859, 363; Rebling, daselbst 1857, 402; Scherer, Ann. Chem. Pharm. **99**, 257; Kraut, Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1857, 353; Chevreul, daselbst 1859, 364.

Die Buttersäure scheint ferner ein häufig auftretendes Product der trockenen Destillation vegetabilischer Substanzen zu sein. Zeise fand sie bei der trockenen Destillation von Tabak, Ann. Chem. Pharm. **47**, 212; von Torf, Sullivan, Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1858, 280 und Vohl, Ann. Chem. Pharm. **109**, 192; von Holz, Anderson, Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1866, 310. Von Marsson wurde sie ferner unter den flüchtigen Säuren des Bernsteinöls nachgewiesen, daselbst 1850, 494.

Die Buttersäure bildet sich ferner bei der Oxydation der höheren Säuren von der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ und $C_nH_{2n-2}O_2$ und der entsprechenden Alkohole mittelst Salpetersäure oder Kalihydrat. J. Redtenbacher (Oelsäure mit Salpetersäure), Ann. Chem. Pharm. **59**, 41; F. C. Schneider (Destillationsproduct des Rüböls mit Salpetersäure oder Natronkalk), daselbst **70**, 107; Derselbe (Terpentinöl mit Salpetersäure), Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1849, 447; J. Bouis (Caprylalkohol mit Salpetersäure), Ann. Chem. Pharm. **80**, 303; Scharling (Aethal und Palmitinsäure mit Kalikalk), daselbst **46**, 236; Buckton (chinesisches Wachs mit Salpetersäure), Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1857, 303.

Nach C. Neubauer soll auch die Valeriansäure bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung neben anderen Producten Buttersäure geben, Ann. Chem. Pharm. **106**, 59. Das Auftreten der Buttersäure ist ferner bei der Oxydation der Eiweifskörper, des Leims u. s. w. mit chromsaurem Kali oder Braunstein und Schwefelsäure oder mit schmelzendem Kali wiederholt beobachtet worden. J. v. Liebig (Schmelzen von Caseïn mit Kali), Ann. Chem. Pharm. **57**, 127; G. Guckelberger (Oxydation von Caseïn, Albumin, Fibrin, Leim mit Braunstein oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure), daselbst **64**, 39; F. Keller (Pflanzenfibrin mit Braunstein und Schwefelsäure), daselbst **72**, 24.

Von Rochleder ist sie ferner beim Schmelzen von Aphrodäscin (Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1862, 491) und von Caincetin (daselbst 1867, 750); von Grabowski beim Schmelzen von Filixsäure (Ann. Chem. Pharm. **143**, 279) und von

Blyth *) fand sie unter den Oxydationsproducten des Coniins; Wurtz **) erhielt dieselbe, als er den von ihm entdeckten Alkohol $C_4H_{10}O$ der Behandlung mit Natronkalk unterwarf; Erlenmeyer und Wanklyn ***) fanden, dafs bei der Oxydation des Pseudohexylalkohols aus Mannit neben Essigsäure und Kohlensäure Buttersäure entsteht.

Auch als Reductionsproduct wurde die Buttersäure erhalten. Nach C. Bulk †) läfst sich die Crotonsäure sowohl durch Natriumamalgam als auch durch Zink und Schwefelsäure unter Aufnahme von Wasserstoff in Buttersäure verwandeln. Nach M. Berthelot ††) geht die Bernsteinsäure durch Einwirkung von Jodwasserstoff in Buttersäure über.

Synthetisch wurde die Buttersäure zuerst von A. Schöyen †††) dargestellt, indem er Chlor im hellen Tageslicht auf Diäthyl einwirken liefs. Er erhielt dabei ein Substitutionsproduct, welches vorzugsweise aus Butylchlorür bestand. Aus diesem stellte er nun mit essigsaurem Kali und Eisessig den Essigsäurebutylester und aus diesem mit Barythydrat den Butylalkohol dar, welcher durch Oxydation mit chromsaurem Kali in Buttersäure überging.

H. Höhne beim Schmelzen des Hyosciaminharzes (Chem. Centralbl. 1870, 553) mit Kalihydrat erhalten worden.

Frankland und Duppa beobachteten dieselbe unter den Schmelzungsproducten der von ihnen synthetisch erhaltenen Aethylcrotonsäure und Chautard der damit isomeren Pyroterebinsäure mit Kalihydrat (Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1855, 652).

Seekamp erhielt ferner Buttersäure, als er eine wässerige Lösung von Brenzweinsäure mit ihrem Uranoxydsalz der Einwirkung des Sonnenlichts aussetzte (Ann. Chem. Pharm. **133**, 254).

*) Ann. Chem. Pharm. **70**, 73.

**) Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1857, 570.

***) Zeitschr. Chemie 1863, 570.

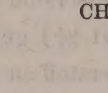
†) Ann. Chem. Pharm. **139**, 62.

††) Daselbst **147**, 376.

†††) Daselbst **130**, 233.

Später haben Erlenmeyer *) und gleichzeitig Morkownikoff **) Buttersäure künstlich erzeugt, indem sie Pseudopropyljodür mit Cyankalium in Cyanür überführten, dieses mit Kalilauge erhitzten und das erhaltene Kalisalz mit Schwefelsäure zersetzten.

Es unterlag keinem Zweifel, dafs der von Erlenmeyer und von Morkownikoff aus Pseudopropylcyanür erzeugten Buttersäure die durch folgende Formel ausgedrückte relative Constitution zukomme :



dafs sie also nicht Normalbuttersäure oder Aethylessigsäure, sondern Isobuttersäure oder Dimethylessigsäure sein müsse. Eben so hatte Erlenmeyer nachgewiesen, dafs die durch Oxydation des Gährungsbutylalkohols entstandene Säure Isobuttersäure ist.

Die Anfangs von Erlenmeyer ***) ausgesprochene Vermuthung, dafs die Gährungsbuttersäure von Pelouze und Gélis auch Isobuttersäure sei, hat sich nicht bestätigt.

Morkownikoff †) hat die durch Gährung der milchsauren Salze entstandene Säure einer vergleichenden Untersuchung mit der Isobuttersäure aus Pseudopropylcyanür unterworfen und gefunden, dafs die beiden Säuren in manchen Eigenschaften erhebliche Verschiedenheiten zeigen, so dafs man die Gährungsbuttersäure als Isomere der Isobuttersäure anzusehen gezwungen ist.

---

*) Zeitschrift für Chemie 1864, 651.

**) Daselbst 1865, 107.

***) Daselbst 1864, 653.

†) Daselbst 1865, 107 und Ann. Chem. Pharm. **138**, 361.

Und da nach unseren heutigen Erfahrungen nur zwei Carbonsäuren von der Zusammensetzung $C_4H_8O_2$ existiren können, so mufs die Gährungsbuttersäure Aethylessigsäure oder Normalbuttersäure sein.

Es war nun von grofsem Interesse, die bekannten Buttersäuren verschiedenen Ursprungs auf ihre Constitution zu untersuchen resp. zu ermitteln, welche Normal- und welche Isobuttersäure sind.

Wiewohl die von Morkownikoff angegebenen Unterschiede der beiden isomeren Säuren im spec. Gewicht, im Siedepunkt und in der Löslichkeit in Wasser, sowie die Differenzen in der Form und in dem Verhalten der Silber-, Kalk- und Bleisalze schon ausreichend sind, um eine Buttersäure als Normal- oder Isosäure zu bestimmen, wenn man über gröfsere Quantitäten zu verfügen hat, so schien es doch wünschenswerth, noch einige durch Zahlen ausdrückbare Unterschiede aufzusuchen, welche die Identificirung der betreffenden Säure möglich machen, wenn nur kleinere Mengen zu Gebot stehen. Ich fand solche Unterschiede hauptsächlich in den Löslichkeitsverhältnissen der leicht darzustellenden Kalk- und Silbersalze.

Da ich einerseits keine synthetisch erzeugte, sondern durch Oxydation von Gährungsbutylalkohol erhaltene Isobuttersäure, andererseits keine selbst dargestellte, sondern von Merck in Darmstadt bezogene Normalbuttersäure als Vergleichsobjecte benutzte, so erschien es zweckmäfsig, diese selbst einer genauen Untersuchung zu unterwerfen.

Normalbuttersäure.

Die Normalbuttersäure, welche mir zur Untersuchung diente, destillirte zwischen 130 und 172° bei 715 MM. Barometerstand. Durch häufig wiederholte fractionirte Destillation der mit Phosphorsäureanhydrid vollkommen entwässerten

Flüssigkeit wurde eine Säure gewonnen, deren Siedepunkt zwischen 157 und 160° bei 716 MM. Barometerstand lag, und welche sowohl nach den Resultaten der Elementaranalyse, als auch nach den Silberbestimmungen in drei durch fractionirte Sättigung mit kohlensaurem Silber erhaltenen Silbersalzen reine Buttersäure war.

0,1273 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,2545 Kohlensäure und 0,1070 Wasser.

	Theorie		Versuch
C_4	48	54,54	54,51
H_8	8	9,09	9,26
O_2	32	36,37	—
	88	100,00.	

Silbersalze.

I. Krystallisation. 0,2215 Grm. Substanz gaben geglüht 0,1225 Ag*).

II. Krystallisation. 0,1745 Grm. Substanz gaben geglüht 0,0970 Ag.

III. Krystallisation. 0,1615 Grm. Substanz gaben geglüht 0,0895 Ag.

	Theorie	Versuch		
	$C_4H_7AgO_2$	I.	II.	III.
Ag	55,38	55,30	55,58	55,41.

Die Säure stellte in diesem reinen Zustande ein farbloses, leicht bewegliches, der Essigsäure ähnlich riechendes, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbares Liquidum dar.

Oxydation der Normalbuttersäure.

Da ich in Gemeinschaft mit Herrn Prof. Erlenmeyer**) früher nachgewiesen habe, dafs die Isobuttersäure durch Oxy-

---

*) Pelouze und Gélis geben an, dafs beim Glühen des Salzes unter der Silberschicht stets etwas Kohle zurückbleibt, so dafs man genöthigt sei, bei einer genauen Bestimmung nochmals in Salpetersäure zu lösen.

Ich habe mich zu wiederholten Malen überzeugt, dafs das Salz keine Spur von Kohle abscheidet, wenn man zuerst vorsichtig mit einer kleinen Flamme erhitzt; bei allen Versuchen bekam ich eine vollkommen klare Lösung in Salpetersäure.

) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **3, 898.

dation vollständig in Essigsäure, Kohlensäure und Wasser zerfällt, die Normalbuttersäure dagegen nach den Untersuchungen von Veiel*) Buttersäureäthyl- resp. Propylester liefern soll, so schien es mir der Mühe werth, die Oxydationsversuche mit der Normalbuttersäure unter denselben Bedingungen wie bei der Isobuttersäure zu wiederholen.

Es zeigte sich hierbei, dafs die beiden Säuren sich in den Oxydationsproducten nicht unterscheiden, und dafs ein Unterschied nur in der gröfseren oder geringeren Leichtigkeit besteht, mit der die Säure von dem Oxydationsgemisch angegriffen wird.

Die Normalbuttersäure scheint viel schwerer oxydirt zu werden, als die Isobuttersäure.

Von esterartigen Verbindungen habe ich weder bei Ueberschufs der Säure, noch bei Ueberschufs des Oxydationsgemisches etwas wahrnehmen können.

Erster Versuch (*Buttersäure im Ueberschufs*).

2 Grm. Buttersäure wurden mit 30 CC. einer 8 procentigen Chromsäurelösung während 10 Stunden auf 130 bis 150° erhitzt. Die Farbe der Flüssigheit war von rothbraun in schmutzigbraun übergegangen.

Beim Oeffnen der Röhre war nur ein sehr schwacher Druck bemerkbar.

Die Flüssigkeit wurde mit Wasser destillirt und aus dem Destillat mit kohlensaurem Silber ein Silbersalz dargestellt. Dasselbe hatte vollständig die Form und Zusammensetzung des normalbuttersauren Silbers.

0,3060 Grm. Substanz gaben geglüht 0,1710 Ag = 55,88 pC. Ag (berechnet 55,38 pC.).

Zweiter Versuch (*Chromsäure im Ueberschufs*).

0,2850 Grm. Buttersäure wurden im zugeschmolzenen Rohr 38 Stunden mit 20 CC. 8 procentiger Chromsäurelösung auf 170 bis 240° erhitzt.

---

*) Ann. Chem. Pharm. **148**, 167.

Die Farbe der Flüssigkeit war schmutziggrün geworden. Die Kohlensäure wurde beim Oeffnen der Röhre bestimmt. Es hatten sich im Ganzen (die Röhre wurde mehrmals geöffnet und wieder zugeschmolzen) 0,202 Grm. Kohlensäure gebildet. Das aus dem Destillat erhaltene Silbersalz hatte die Form eines Gemenges von essigsaurem und buttersaurem Silber.

0,1285 Grm. Substanz gaben geglüht 0,0805 Ag = 62,64 pC. Ag.

Ein dritter Versuch

wurde ganz auf dieselbe Weise wie der vorhergehende angestellt.

0,1995 Grm. Buttersäure gaben mit 20 CC. Chromsäurelösung während 72 Stunden auf 170 bis 240° erhitzt nach und nach 0,150 Kohlensäure.

Die Flüssigkeit war dabei vollständig grün geworden, und ein Silbersalz, welches aus dem Destillat erhalten wurde, zeigte die Form und Zusammensetzung des essigsauren Silbers.

0,1115 Grm. Substanz gaben geglüht 0,0715 Ag = 64,12 pC. Ag.

Ein vierter Versuch

wurde ebenfalls unter den gleichen Bedingungen wie der dritte ausgeführt. 0,219 Grm. Buttersäure mit 20 CC. Chromsäurelösung während 72 Stunden auf 170 bis 240° erhitzt lieferten 0,232 Kohlensäure. Die Silberbestimmung des Silbersalzes der abdestillirten Säure ergab nur essigsaures Silber.

0,1560 Grm. Substanz gaben geglüht 0,1010 Ag = 64,74 pC. Ag.

1 Molec.-Gewicht Buttersäure = 88 liefert bei vollständiger Oxydation zu Essigsäure und Kohlensäure 2 Molec.-Gewichte Kohlensäure = 88, also 100 pC.

	II.	III.	IV.
Erhalten wurden	71	75	106 pC.

Salze der Normalbuttersäure.

Normalbuttersaures Silber, $Ag.C_4H_7O_2$.

Dasselbe wurde durch Sättigen der reinen Säure mit kohlensaurem Silber dargestellt. Es krystallisirt beim Erkalten einer heifs gesättigten Lösung in dendritenartig gruppirten Nadeln, beim freiwilligen Verdunsten in monoklinoëdrischen Prismen. Ist dagegen die Säure nicht ganz rein, enthält sie z. B. Essigsäure, so bilden sich unter dem Mikroscop be-

trachtet moosartige Verzweigungen, welche zu Kugeln gruppirt erscheinen. War die Säure dagegen mit einer höheren Homologen verunreinigt, so bilden sich mehr warzige Formen.

Das Salz ist ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich, dagegen löst es sich leichter in heifsem Wasser auf, auch in freie Säure enthaltendem Wasser ist es löslicher.

100 Theile Wasser von 16° lösen 0,413 Theile Salz; im Mittel aus zwei Versuchen:

I. 10,956 Grm. Flüssigkeit gaben 0,0329 AgCl; 100 Theile Wasser lösen 0,410 Theile Salz.

II. 12,954 Grm. Flüssigkeit gaben 0,0395 AgCl; 100 Theile Wasser lösen 0,416 Theile Salz.

Normalbuttersaurer Kalk, $Ca\begin{matrix}C_4H_7O_2\\C_4H_7O_2\end{matrix} + H_2O$.

Der normalbuttersaure Kalk krystallisirt nach Chevreul in sehr dünnen, vollkommen durchsichtigen Prismen oder Nadeln. Die Eigenschaft des Kalksalzes, beim Erwärmen seiner kalt gesättigten Lösung auszukrystallisiren, hatte schon Chevreul beobachtet. Er hatte das Experiment, welches grofses Erstaunen erregte, in der Weise ausgeführt, dafs er die Lösung in einer zugeschmolzenen Röhre allmälig erhitzte, wobei die Lösung vollständig erstarrte. Beim Erkalten lösten sich die Krystalle vollständig wieder auf. Pelouze und Gélis bestätigten diese Erscheinung. Beim Sieden solle sich beinahe die ganze Masse in durchsichtigen Prismen ausscheiden, welche leicht ihr Krystallwasser verlieren.

Morkownikoff hat aber vielmals bei unter verschiedenen Bedingungen wiederholten Versuchen die schuppigen Krystalle erhalten, die, unter dem Mikroscop beobachtet, den beim freiwilligen Abdampfen gebildeten ähnlich erscheinen. „In diesem letzten Falle bilden sich dünne, rechtwinkelig prismatische Blättchen, welche kein Krystallwasser enthalten.“

Ich habe diese Versuche wiederholt und folgende Resultate erhalten : Die Lösung des Kalksalzes, durch Sättigen der in Wasser gelösten Säure mit kohlensaurem Kalk erhalten, setzte bei freiwilliger Verdunstung rhombische Blättchen ab, welche an der Luft und über Schwefelsäure unverändert bleiben, aber 1 Molecul Krystallwasser enthalten, das sie bei 100° verlieren. Die Form der Krystalle beim Ausscheiden in der Wärme fand ich mit den Angaben von Pelouze und Gélis übereinstimmend. Es sind keilförmige rhombische Prismen, welche sich besonders beim Beginn ihrer Bildung in einer Glasröhre, die man allmälig im Wasserbad erhitzt, leicht als solche erkennen lassen *). Ist die Masse vollständig erstarrt, so sieht allerdings das Salz schuppig aus, eben so wenn man die Krystalle in einem offenen Gefäfs ausscheidet.

Eine nicht ganz gesättigte Lösung scheidet erst dann Krystalle aus, wenn man vorher die überschüssige Menge Wasser durch Abdampfen entfernt hat, und zwar reichen schon geringe Mengen Wasser hin, die Ausscheidung zu verhindern.

Die auf verschiedene Art ausgeschiedenen Krystalle enthalten alle 1 Molecul Krystallwasser.

I. 0,752 Grm. Substanz verloren bei 100° getrocknet 0,060 Wasser.
0,394 Grm. Substanz gaben stark geglüht 0,096 Kalk.

II. 0,955 Grm. Substanz verloren bei 100° 0,076 Wasser.
0,2965 Grm. Substanz gaben geglüht 0,072 Kalk.

III. 0,2555 Grm. Substanz verloren bei 100° 0,0195 Wasser.

IV. 0,251 Grm. Substanz verloren bei 100° 0,020 Wasser.

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
$C_8H_{14}O_4$	174	75,00	—	—	—	—
Ca	40	17,24	17,38	17,33	—	—
H_2O	18	7,75	7,97	7,95	7,63	7,96
	232	100,00.				

*) Die Krystalle fangen bei 30° schon an sich abzuscheiden.

Nr. I und II sind Krystalle, welche beim freiwilligen Verdunsten in einer offenen Schale erhalten wurden. Nr. III wurde aus einer kalt gesättigten Lösung im Rohre beim Erwärmen auf 30 bis 40° und Nr. IV in offener Schale beim Erhitzen auf dem Wasserbade ausgeschieden.

Nach Chevreul lösen 100 Theile Wasser bei 15° 17,58 Theile wasserfreies Salz oder 19,06 Theile krystallisirtes.

Nach meinen Beobachtungen lösen im Mittel von zwei Versuchen 100 Theile Wasser bei 22° 18,1 Theile wasserfreies oder 19,61 Theile krystallisirtes Salz auf *).

I. 3,847 Theile Flüssigkeit gaben 0,154 CaO; 100 Theile Wasser lösen 19,9 Theile Salz.

II. 1,976 Theile Flüssigkeit gaben 0,0772 CaO; 100 Theile Wasser lösen 19,32 Theile Salz.

Normalbuttersaurer Strontian, $Sr\begin{matrix}C_4H_7O_2\\C_4H_7O_2\end{matrix} + H_2O$.

Derselbe wurde eben so wie das Kalksalz durch Sättigen der freien Säure mit reinem kohlensaurem Strontian dargestellt. Er krystallisirt, wenn auch wegen seiner grofsen Löslichkeit nur langsam, beim freiwilligen Verdunsten in abgeplatteten durchsichtigen Prismen des monoklinoëdrischen Systems.

Die Krystalle enthalten wie das Kalksalz 1 Molecul Krystallwasser. An der Luft bleiben sie unverändert.

I. 0,350 Grm. Substanz verloren bei 100° getrocknet 0,0265 Wasser.
0,191 Grm. Substanz gaben geglüht 0,0985 kohlensauren Strontian.

II. 0,4167 Grm. Substanz verloren bei 100° 0,0247 Wasser.
0,4167 Grm. Substanz gaben geglüht 0,2186 kohlensauren Strontian.

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
$C_8H_{14}O_4$	174,0	62,23	—	—
Sr	87,6	31,33	30,57	31,12
H_2O	18,0	6,43	7,57	5,92
	279,6	100,00.		

*) In der Folge sind alle Löslichkeitsbestimmungen auf die Salze mit Krystallwasser berechnet.

Nach Chevreul lösen 100 Theile Wasser von 4° 33,34 Theile trockenes Salz oder 35,6 Theile krystallisirtes.

Nach meinen Versuchen lösen 100 Theile Wasser

I. von 20° 39,2 Theile Salz.

II. von 22° 40,2 Theile Salz.

I. 2,435 Grm. Lösung gaben 0,3616 $SrCO_3$; 100 Theile Wasser lösen 39,2 Theile Salz.

II. 1,964 Grm. Lösung gaben 0,333 $SrCO_3$; 100 Theile Wasser lösen 40,2 Theile Salz.

Normalbuttersaures Zink, $Zn\begin{matrix}C_4H_7O_2\\C_4H_7O_2\end{matrix} + 2H_2O$.

Es wurde ebenfalls schon von Chevreul dargestellt und beschrieben. Krystallisirt in durchsichtigen abgeplatteten Prismen des monoklinoëdrischen Systems. Es verwittert leicht an der Luft und wird dadurch matt und undurchsichtig.

Seine Eigenschaft, sich in wässeriger Lösung beim Erwärmen zu zersetzen und ein basisches Salz abzuscheiden, hat ebenfalls Chevreul schon erwähnt.

Ueber Schwefelsäure verliert es vollständig sein Krystallwasser, bei 100° geht allmälig Buttersäure fort.

Nach Laroque*) schmilzt das krystallisirte Salz bei 100°, das entwässerte bei 140°. Ich konnte diesen Unterschied nicht beobachten. Das krystallisirte Salz verwitterte ohne zu schmelzen und erst bei stärkerem Erhitzen gegen 150° fängt es an zu schmelzen, was am Besten beim Erhitzen über der Lampe in einem Rohre zu bemerken ist.

I. 0,424 Grm. Substanz gaben über Schwefelsäure 0,0555 Wasser.
0,272 Grm. Substanz gaben 0,081 Zinkoxyd.

II. 0,513 Grm. Substanz gaben über Schwefelsäure 0,0675 Wasser.
0,587 Grm. Substanz gaben 0,1744 Zinkoxyd.

---

*) Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1847 u. 1848, 555.

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
$C_8H_{14}O_4$	174	63,27	—	—
Zn	65	23,63	23,89	23,83
$2H_2O$	36	13,09	13,08	13,15
	275	100,00.		

100 Theile Wasser von 16° lösen 10,7 Theile des Salzes im Mittel von drei Versuchen.

I. 2,537 Grm. Lösung gaben 0,0717 ZnO; 100 Theile Wasser lösen 10,6 Theile Salz.

II. 4,827 Grm. Lösung gaben 0,137 ZnO; 100 Theile Wasser lösen 10,6 Theile Salz.

III. 3,548 Grm. Lösung gaben 0,103 ZnO; 100 Theile Wasser lösen 10,9 Theile Salz.

Normalbuttersaurer Isobutylester, $\begin{matrix} CH_3-CH_2-CH_2-CO \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2\!\!>\!O.$

Derselbe wurde durch Zusammenbringen gleicher Gewichtstheile Normalbuttersäure, Isobutylalkohol und concentrirter Schwefelsäure dargestellt.

Schon bei 100° findet ziemlich bedeutende Entwickelung von schwefliger Säure statt und wurde daher das Gemenge bei 60 bis 70° circa 12 Stunden lang digerirt.

Der mit Chlorcalcium getrocknete Ester zeigte einen Siedepunkt von 150 bis 153° (uncorrigirt) bei 722 MM.

Er stellte so eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem ätherischem Geruch dar.

Des spec. Gewicht wurde gefunden :

bei 0° = 0,87980
bei 16° = 0,86635
bei 98,44° = 0,81838

auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen.

Die Elementaranalyse führte zu folgenden Resultaten :

I. 0,2144 Grm. Substanz lieferten mit Kupferoxyd verbrannt 0,5252 Kohlensäure und 0,2207 Wasser.

II. 0,2149 Grm. Substanz lieferten 0,5244 Kohlensäure und 0,2191 Wasser.

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C_8	96	66,67	66,79	66,54
H_{16}	16	11,11	11,42	11,30
O_2	32	22,22	—	—
	144	100,00.		

Isobuttersäure.

Zur Darstellung derselben wurde der gewöhnliche Gährungsbutylalkohol verwendet.

Nachdem durch Fractioniren aus dem von Dr. L. Marquart in Bonn bezogenen Alkohol ein Product abgeschieden war, welches einen constanten Siedepunkt von 106 bis 107° zeigte, und welches sich auch durch die Elementaranalyse *) als reiner Butylalkohol erwies, wurde derselbe mit einer 8 procentigen Chromsäurelösung (118 Grm. saures chromsaures Kali und 167 Grm. englische Schwefelsäure zu 1 Liter verdünnt) in einem grofsen Kolben am aufsteigenden Kühler oxydirt.

In das noch 50° warme Oxydationsgemisch wurde der Alkohol nach und nach einfliefsen gelassen. Die Reaction trat sogleich ein, zuletzt wurde sie durch Erwärmen unterstützt.

Es entwickelte sich etwas Kohlensäure neben einem eigenthümlichen aldehyd- oder acetonartig riechenden Körper.

Dieser trat jedoch in so geringer Menge auf, dafs er sich weder durch die Reaction mit Silberammoniak, noch mit saurem schwefligsaurem Natron constatiren liefs.

---

*) 0,1364 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,3216 CO_2 und 0,1716 H_2O.

	Theorie		Versuch
C_4	48	64,86	64,30
H_{10}	10	13,51	13,97
O	16	21,62	—
	74	100,00.	

Nachdem die Oxydation beendigt war, wurde die Flüssigkeit ungefähr bis zur Hälfte abdestillirt, das saure Destillat wurde mit kohlensaurem Natron gesättigt, abgedampft und aus der concentrirten Salzlösung die Isobuttersäure mittelst Schwefelsäure abgeschieden.

Die ausgeschiedene ölige Säure wurde von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, zuerst mit entwässertem Glaubersalz und hierauf mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet und dann fractionirt destillirt.

Durch häufiges Wiederholen der fractionirten Destillation gelang es, ein Product zu erhalten, welches den Siedepunkt 149 bis 151° bei 718 MM. (uncorrig.) zeigte.

Die Silberbestimmung in mehreren durch fractionirte Sättigung mit kohlensaurem Silber erhaltenen Silbersalzen, sowie auch das Resultat der Elementaranalyse zeigten, dafs dieselbe reine Isobuttersäure war.

I. Krystallisation. 0,306 Grm. Silbersalz gaben geglüht 0,1695 Ag.
II. Krystallisation. 0,4115 Grm. Silbersalz gaben geglüht 0,228 Ag.
III. Krystallisation. 0,347 Grm. Substanz gaben geglüht 0,1935 Ag.

	Theorie	Versuch		
	$C_4H_7AgO_2$	I.	II.	III.
Ag	55,38	55,39	55,40	55,76

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C_4	48	54,54	54,46
H_8	8	9,09	9,13
O_2	32	36,37	—
	88	100,00.	

0,1445 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,2885 Kohlensäure und 0,1190 Wasser.

Oxydation der Isobuttersäure.

Wie ich in Gemeinschaft mit Prof. Erlenmeyer schon nachgewiesen habe, wird die Isobuttersäure bei der Oxydation

mit Chromsäuregemisch vollständig in Kohlensäure, Essigsäure und Wasser zerlegt.

Bei einem Versuch wurden 98,4 pC., bei einem zweiten 100,4 pC. Kohlensäureanhydrid erhalten und die im Destillat enthaltene Säure wurde durch Ueberführung in Silbersalz als reine Essigsäure bestimmt.

Isobuttersaures Silber, $AgC_4H_7O_2$.

Dasselbe krystallisirt beim Erkalten heifs gesättigter Lösungen, wie schon Morkownikoff beobachtete, in durchsichtigen tafelförmigen Blättchen.

Bei Gegenwart von Essigsäure erhält man eigenthümlich verzweigte Schuppen.

Aus einer Lösung eines Gemenges von normalbuttersaurem und isobuttersaurem Silber krystallisirt (unter dem Mikroscop betrachtet) zuerst das Salz der Normalsäure heraus und erst zuletzt erscheinen die Blättchen des isobuttersauren Silbers. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

100 Theile Wasser von 16° lösen 0,928 Theile des Salzes im Mittel von 2 Versuchen.

I. 12,885 Grm. Lösung gaben 0,0875 AgCl; 100 Theile Wasser lösen 0,931 Theile Salz.

II. 11,200 Grm. Lösung gaben 0,0754 AgCl; 100 Theile Wasser lösen 0,925 Theile Salz.

Isobuttersaurer Kalk, $Ca\begin{matrix}C_4H_7O_2\\C_4H_7O_2\end{matrix} + 5\,H_2O$.

Die Krystallform sowie die Zusammensetzung fand ich mit den Angaben Morkownikoff's übereinstimmend.

Sowohl die aus heifser Lösung auskrystallisirten mikroscopisch feinen Nadeln, als auch die bei freiwilliger Verdunstung erhaltenen gröfseren Krystalle gehören dem monoklinischen System an und haben auch beide gleiche Zusammensetzung. Die Krystalle verwittern mit der Zeit.

Bei 100° sowie auch über Schwefelsäure verlieren sie ihr Krystallwasser vollständig.

I. Gröfsere Krystalle durch freiwillige Verdunstung erhalten.
0,5345 Grm. Substanz verloren bei 100° 0,1575 Wasser.
0,365 Grm. Substanz gaben stark geglüht 0,069 Kalk.

II. Feine Nadeln aus heifser Lösung beim Erkalten abgeschieden.
0,3265 Grm. Substanz verloren bei 100° 0,0955 Wasser.
0,232 Grm. Substanz gaben stark geglüht 0,0435 Kalk.

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
$C_8H_{14}O_4$	174	57,23	—	—
Ca	40	13,15	13,47	13,36
$5\,H_2O$	90	29,60	29,46	29,24
	304,0	100,00.		

100 Theile Wasser von 18° lösen im Mittel von zwei Bestimmungen 36,0 Theile des Salzes.

2,4395 Grm. Lösung gaben 0,1185 Kalk; 100 Theile Wasser lösen 35,7 Theile Salz.

1,363 Grm. Lösung gaben 0,0670 Kalk; 100 Theile Wasser lösen 36,4 Theile Salz.

Isobuttersaurer Strontian, $Sr\begin{matrix}C_4H_7O_2\\C_4H_7O_2\end{matrix} + 5\,H_2O.$

In Zusammensetzung und Krystallform stimmt das Strontiansalz mit dem Kalksalz überein.

Die heifse Lösung scheidet beim Erkalten ebenfalls die feinen mikroscopischen Nadeln aus. Auch das Verhalten über Schwefelsäure und an der Luft ist dasselbe wie beim Kalksalz.

I. Grofse Krystalle beim freiwilligen Verdunsten erhalten.
0,5625 Grm. Substanz verloren bei 100° 0,1425 Wasser.
0,476 Grm. Substanz gaben geglüht 0,200 kohlensauren Strontian.

II. 0,612 Grm. Substanz verloren bei 100° 0,155 Wasser.

III. Feine Nadeln aus heifser Lösung durch Abkühlen abgeschieden.
0,5315 Grm. Substanz verloren bei 100° 0,1375 Wasser.
0,5675 Grm. Substanz gaben geglüht 0,237 kohensauren Strontian.

	Theorie		Versuch I.	II.	III.
$C_8H_{14}O_4$	174,0	49,48	—	—	—
Sr	87,6	24,91	24,93	—	24,77
$5\,H_2O$	90,0	25,59	25,33	25,32	25,87
	351,6	100,00.			

100 Theile Wasser lösen bei 17° 44,1 Theile des Salzes im Mittel aus zwei Versuchen.

I. 3,219 Grm. Lösung gaben 0,4105 $SrCO_3$; 100 Theile Wasser lösen 43,6 Theile Salz.

II. 2,743 Grm. Lösung gaben 0,3545 $SrCO_3$; 100 Theile Wasser lösen 44,6 Theile Salz.

Isobuttersaures Zink, $Zn\begin{matrix}C_4H_7O_2\\C_4H_7O_2\end{matrix} + H_2O$.

Dasselbe läfst sich nur bei Zusatz von überschüssiger Säure krystallisirt erhalten. Es krystallisirt dann in feinen monoklinoëdrischen Prismen; löst man diese in Wasser, so krystallisiren sie in Wärzchen, welche sich erst auf Zusatz von Säure wieder vollständig lösen. Die Prismen verwittern sehr leicht und verlieren Säure. Einmal getrocknet lösen sie sich nicht mehr vollständig in Wasser.

Beim Kochen zersetzt sich die Lösung sehr rasch, unter Bildung eines basischen Salzes.

I. 0,3275 Grm. Substanz verloren über Schwefelsäure 0,022 Wasser.

I. 0,285 Grm. Substanz gaben 0,090 ZnO.

II. 0,2424 Grm. Substanz gaben 0,0775 ZnO.

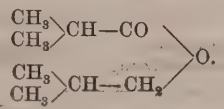
	Theorie		Versuch I.	II.
$C_8H_{14}O_4$	174	67,70	—	—
Zn	65	25,20	25,33	25,61
H_2O	18	7,00	6,72	—
	257	100,00.		

100 Theile Wasser lösen bei 19,5° 17,3 Theile des Salzes im Mittel aus zwei Versuchen.

I. 1,1564 Grm. Lösung gaben 0,0544 ZnO; 100 Theile Wasser lösen 17,5 Theile Salz.

II. 2,745 Grm. Lösung gaben 0,1263 ZnO; 100 Theile Wasser lösen 17,1 Theile Salz.

Isobuttersaurer Isobutylester,



Dieser Ester wurde in gleicher Weise dargestellt, wie der normalbuttersaure Isobutylester. Im Geruch ist kein grofser Unterschied.

Der Siedepunkt wurde bei 144 bis 147° (uncorrig.) unter 722 MM. Druck gefunden.

Spec. Gewicht bei 0° = 0,87519
bei 15° = 0,86064
bei 98,4° = 0,81192

bezogen auf Wasser derselben Temperatur.

Die Elementaranalyse führte zu folgenden Zahlen *):

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C_8	96	66,67	66,62	66,53
H_{16}	16	11,11	11,31	11,46
O_2	32	22,22	—	—
	144	100,00.		

Der besseren Uebersicht wegen seien die bisher mitgetheilten Resultate in einer Tabelle kurz zusammengestellt:

---

*) I. 0,2334 Grm. Substanz gaben 0,5703 CO_2 = 0,2379 H_2O.
II. 0,2068 Grm. Substanz gaben 0,5048 CO_2 = 0,2133 H_2O.

	Normalbuttersäure.	*Isobuttersäure.*
Siedepunkt.	157-160° bei 716 MM. (uncorrig.)	149-151° bei 718 MM. (uncorrig.)
Silbersalz, Zusammensetzung	$AgC_4H_7O_2$.	Ebenso.
Krystallform	Dendritenartig gruppirte Nädelchen.	Tafelförmige Blättchen.
100 Th. Wasser lösen	bei 16° 0,413 Theile	bei 16° 0,928 Theile.
Kalksalz, Zusammensetzung	$C_4H_7O_2Ca + H_2O$. $C_4H_7O_2$	$C_4H_7O_2Ca + 5H_2O$. $C_4H_7O_2$
Krystallform.	Rhombische Blättchen beim freiwilligen Verdunsten. Keilförmig rhombische Prismen b. Erwärmen auf 30-40°.	Monoklinoëdrische Nadeln.
100 Th. Wasser lösen	bei 22° 19,61 Theile	bei 18° 36,0 Theile.
Strontiansalz, Zusammensetzung.	$C_4H_7O_2Sr + H_2O$. $C_5H_7O_2$	$C_4H_7O_2Sr + 5H_2O$. $C_4H_7O_2$
Krystallform.	Abgeplattete monoklinoëdrische Prismen.	Monoklinoëdrische Nadeln.
100 Th. Wasser lösen	bei 20° 39,2 Theile bei 22° 40,2 Theile	bei 17° 44,1 Theile.
Zinksalz, Zusammensetzung.	$C_4H_7O_2Zn + 2H_2O$. $C_4H_7O_2$	$C_4H_7O_2Zn + H_2O$. $C_4H_7O_2$
Krystallform.	Monoklinoëdrische Prismen.	Monoklinoëdrische Prismen.
100 Th. Wasser lösen	bei 16° 10,7 Theile	bei 19,5° 17,3 Theile.
Isobutylester, Siedepunkt.	150-153° bei 722 MM. Barom.	144-147° bei 722 MM. Barom.
Spec. Gewicht.	bei 0° 0,87980. 16° 0,86635. 98,4° 0,81838.	0,87519. 0,86064. 0,81192.

Nachdem ich so das Verhalten der beiden Säuren und ihrer Salze *) so genau kennen gelernt hatte, um mit Sicherheit bestimmen zu können, ob eine gegebene Säure Normal- oder Isosäure ist, habe ich folgende Buttersäuren verschiedenen Ursprungs in dieser Richtung untersucht.

I. Die Buttersäure aus der Kuhbutter.

II. Die Buttersäure, welche bei der Oxydation des Coniins erhalten wird.

III. Die Buttersäure aus Johannisbrod.

I. *Buttersäure aus der Kuhbutter.*

Chevreul stellte bekanntlich die Säuren der Kuhbutter dadurch dar, dafs er die Butter mit Kalilauge verseifte, die erhaltene Seife mit Weinsäure zersetzte und die löslichen Fettsäuren durch Auskneten mit Wasser trennte.

Lerch hatte diese Methode etwas abgeändert, da die Ausbeute besonders an höheren Fettsäuren ziemlich unbefriedigend ist. Er destillirte nach der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure die flüchtigen Säuren ab.

Beide stimmen darin überein, dafs sie die erhaltenen Säuren an Baryt binden und durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Salze trennen. Allein auch diese Methode ist umständlich und zeitraubend.

Ich suchte daher einen näheren Weg einzuschlagen, zumal ich ja nur die Gewinnung der Buttersäure im Auge hatte.

Ein Versuch, die Butter direct mit Kalk zu verseifen und daraus die löslichen Salze mit Wasser auszuziehen, gab kein günstiges Resultat. Ich verseifte daher die Butter auf die gewöhnliche Weise mit Kalilauge und zersetzte hierauf die

*) In dem Silbersalz besitzt man namentlich vermöge der grofsen Löslichkeitsdifferenz und der charakteristischen Verschiedenheit in der Krystallform des normal- und isobuttersauren Silbers ein einfaches und sicheres Mittel, um beide Säuren selbst bei sehr geringen Quantitäten von einander zu unterscheiden.

erhaltene Butterseife mit Chlorcalcium. Es schied sich hierbei ein käsiger Niederschlag ab, welcher sich leicht durch Abpressen trennen liefs.

Die klar filtrirte Flüssigkeit wurde nun eingedampft.

Bei zunehmender Concentration schied sich neben Kochsalz eine schwammige Salzmasse aus, welche sich beim Erkalten zum Theil wieder löste.

Die Salzmasse wurde nun von dem Kochsalz von Zeit zu Zeit abgenommen und von demselben durch die nöthige Menge Wasser getrennt.

Zuletzt schieden sich beim weiteren Eindampfen perlmutterglänzende Blättchen ab, welche aber nie frei von Kochsalz erhalten werden konnten.

Sie wurden daher mit dem Rest der Mutterlauge und den früher abgeschiedenen Salzen vereinigt, mit Salzsäure zerlegt und die abgeschiedene Säure, welche den Geruch nach Capronsäure in hervorragendem Mafse zeigte, durch Schütteln mit Aether von der sauren Salzlösung getrennt.

Nachdem der letztere durch Destillation entfernt war, wurde die Säure mit Wasser der Destillation unterworfen, wobei sie sich zum Theil in demselben löste.

Die Trennung der im wässerigen Destillat enthaltenen Säuren wurde durch fractionirtes Sättigen mit kohlensaurem Silber ausgeführt.

I. Krystallisation. Die Krystalle zeigten unter dem Mikroscop die Form von Wärzchen; ein Gemenge von butter- und capronsaurem Silber zeigte die gleiche Krystallisation.

0,1075 Grm. Silbersalz gaben geglüht 0,054 Ag = 50,23 pC. Silber.

Der Silbergehalt in capronsaurem Silber beträgt 48,43 pC.

Der Silbergehalt in buttersaurem Silber beträgt 55,38 pC.

II. Krystallisation. Die Krystalle waren Dendriten, welche mit Wärzchen bedeckt erschienen.

0,2235 Grm. Silbsrsalz gaben geglüht 0,1225 Ag = 54,80 pC. Silber.

III. Krystallisation. Die Krystalle zeigten vollständig die Form des normalbuttersauren Silbers.

0,1380 Grm. Silbersalz gaben 0,0765 Ag = 55,43 pC. Silber.

Eine Löslichkeitsbestimmung, welche mit dieser Fraction ausgeführt wurde, ergab:

100 Theile Wasser von 16° lösen 0,412 Theile Silbersalz im Mittel aus drei Bestimmungen.

I. 19,576 Grm. Lösung gaben 0,0578 AgCl; 100 Theile Wasser lösen 0,403 Theile Salz.

II. 15,007 Grm. Lösung gaben 0,0463 AgCl; 100 Theile Wasser lösen 0,421 Theile Salz.

III. 17,958 Grm. Lösung gaben 0,0544 AgCl; 100 Theile Wasser lösen 0,413 Theile Salz.

Aus diesen Thatsachen, aus der Eigenschaft des Kalksalzes sich beim Erwärmen der kalt gesättigten Lösung abzuscheiden, sowie aus der Form und der Löslichkeit des Silbersalzes in Wasser ergiebt sich unzweifelhaft, dafs die Buttersäure, welche in der Butter als Glycerid enthalten ist, Normalbuttersäure ist.

II. *Buttersäure aus Coniin.*

Wie schon in der Einleitung erwähnt, hatte zuerst Blyth unter den Oxydationsproducten des Coniins mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure Buttersäure aufgefunden.

Durch die in der neuesten Zeit gelungene Synthese des Coniins von Schiff*) gewann die Frage, ob dieses Oxydationsproduct Normal- oder Isobuttersäure ist, ein erneutes Interesse.

Schiff hatte durch Einwirkung von weingeistigem Ammoniak auf Normalbutylaldehyd neben höher condensirten Producten eine Basis erhalten, welche durch Zusammentritt von 2 Mol. Butylaldehyd entsteht und welche er Dibutyraldin $C_8H_{17}NO$ nannte.

Wurde das Chlorplatinat dieser Base auf 140 bis 150° erhitzt, so verlor es Wasser und entwickelte einen betäubenden Geruch nach Coniin.

---

*) Ann. Chem. Pharm. **157**, 352.

Durch Zersetzung dieses Salzes mit Schwefelwasserstoff und Abscheidung der freien Base durch concentrirte Kalilauge wurden ölige Producte erhalten, welche alle Eigenschaften, namentlich auch die physiologische Wirkung des Coniins im höchsten Grade besafsen.

Das auf diese Weise erhaltene künstliche Coniin unterschied sich jedoch in einigen Reactionen von dem natürlichen, aus Conium dargestellten Coniin.

So war z. B. das Platinsalz weniger löslich, die violette Färbung mit Goldchlorid trat langsamer ein, eben so die Fällung von Silberoxyd aus salpetersaurem Silber, auch wurde beim Verdunsten mit concentrirter Salzsäure nur eine grünblaue, statt einer indigoblauen Färbung wie beim natürlichen Coniin erhalten.

Diese Abweichungen können, wie schon Schiff hervorhob, theils in einer Unreinheit des Präparats, theils in der Art und Weise, wie der Stickstoff des Ammoniaks bei der Verkettung der beiden Butylaldehyde wirkt, theils auch in einer Isomerie des Radicals C_4H_8 ihren Grund haben.

Jedenfalls ist die Identität des synthetisch erhaltenen Coniins mit dem natürlichen noch nicht ganz sicher gestellt.

Um über eine etwaige Isomerie in den Kohlenstoffradicalen ins Klare zu kommen, habe ich die aus dem natürlichen Coniin erhaltene Buttersäure näher untersucht.

6,5 Grm. Coniin wurden mit 8procentiger Chromsäurelösung am aufsteigenden Kühler 6 Stunden lang erhitzt. Es entwickelte sich hierbei ziemlich viel Kohlensäure.

Der Inhalt des Kolbens wurde hierauf mit Wasserdampf destillirt; der Geruch des Destillats war der bekannte der Normalbuttersäure.

Aus dem Destillat wurden durch fractionirte Fällung mit kohlensaurem Silber zwei Silbersalze dargestellt.

I. Fraction. 0,223 Grm. Salz gaben 0,1235 Ag = 55,38 pC. Silber.
II. Fraction. 0,1845 Grm. Salz gaben 0,1060 Ag = 56,91 pC. Silber.

Die erste Krystallisation des Silbersalzes zeigte die charakteristische Form des normalbuttersauren Silbers, die zweite diejenige, welche durch eine geringe Beimengung von essigsaurem Silber hervorgebracht wird.

Eine Löslichkeitsbestimmung ergab überdiefs noch die Löslichkeit des normalbuttersauren Silbers.

100 Theile Wasser lösen bei 17° 0,423 Theile Silbersalz.

Im Mittel von drei Versuchen:

I. 17,465 Grm. Lösung gaben 0,0537 AgCl; 100 Theile Wasser lösen 0,420 Theile Salz.
II. 16,347 Grm. Lösung gaben 0,0500 AgCl; 100 Theile Wasser lösen 0,417 Theile Salz.
III. 13,490 Grm. Lösung gaben 0,0427 AgCl; 100 Theile Wasser lösen 0,432 Theile Salz.

Es unterliegt danach wohl keinem Zweifel, dafs in dem Coniin das normale Radical C_4H_8 enthalten ist, und dafs die geringe Verschiedenheit der beiden Coniine auf andere Ursachen zurückzuführen ist.

III. *Buttersäure aus Johannisbrod.*

Redtenbacher hatte, wie oben mitgetheilt, in dem wässerigen Destillate des Johannisbrods Buttersäure nachgewiesen. Er erhielt aus 5 Pfd. Johannisbrod fast 1 Loth reines Buttersäurehydrat. Das Silbersalz dieser Säure schied sich aus der heifs gesättigten Lösung „in schönen perlmutterglänzenden Blättchen aus.“

Marsson*) beschäftigte sich ebenfalls mit der Untersuchung der Säure des Johannisbrods. Er spricht die Vermuthung aus, dafs die Buttersäure in dem Johannisbrod durch Zersetzung des Zuckers entstanden sei, und hält es für gleich-

*) Archiv Pharm. **98**, 297.

gültig, ob die Säurebildung in der Frucht noch auf dem Baume oder nach ihrer Abnahme von demselben vor sich gegangen sei. Es erscheint ihm deshalb die künstliche Erzeugung der Buttersäure aus dem noch übrigen Zucker als möglich, besonders wenn man annehme, dafs die Frucht einen stickstoffhaltenden Körper enthält, gewissermafsen ein Buttersäureferment, das den Zucker disponirt sich in Buttersäure umzusetzen, und Marsson glaubt, dafs sich seine Vermuthung durch den Versuch bestätigt habe. Er hatte Johannisbrod unter Zusatz von Wasser und Kreide bei 25 bis 35° R. in Gährung versetzt und schliefslich eine Ausbeute von $^1/_2$ Pfd. reiner Buttersäure aus 4 Pfd. Johannisbrod erhalten. Das daraus dargestellte Silbersalz schofs „in dendritischen, sehr locker zusammenhängenden Krystallen an.“

Die Säure, welche Marsson in angegebener Weise gewonnen hat, war, wie ich unten zeigen werde, ein Gemenge von Iso- und Normalbuttersäure.

Zur Darstellung der Buttersäure aus Johannisbrod habe ich bei meinem ersten Versuch 4 Pfd. der Früchte von Ceratonia siliqua, wie sie im Handel vorkommen, nur in etwa zolllange Stücke zerbrochen auf das Perforat einer zinnernen Dampfdestillirblase gebracht und nach Aufsetzen des Helms mit Wasserdampf destillirt.

Es zeigte sich hierbei, dafs eine ganz unverhältnifsmäfsig grofse Menge Wasser destillirt werden mufs, um alle Säure aus dem Johannisbrod zu gewinnen.

Abgesehen von dem Aufwand an Zeit und Heizmaterial erleidet man einen nicht unerheblichen Verlust an Säure, wenn man die sehr verdünnte buttersaure Natronlösung, welche man durch Sättigen des wässerigen Johannisbroddestillats mit kohlensaurem Natron erhält, abdampft, indem mit den Wasserdämpfen stets Buttersäure weggeführt wird.

Bei einem zweiten Versuch wurden nur 2 Pfd. Johannisbrod in einem Mörser möglichst fein zerstofsen, das Pulver auf ein leinenes Tuch gebracht und auf dem Perforat der Blase so ausgebreitet, dafs die Wasserdämpfe gezwungen waren, durch die Johannisbrodschicht hindurchzustreichen.

Das Destillat wurde in Flaschen von $1^1/_4$ Liter Inhalt aufgefangen und in jeder Fraction die Säure durch Titration bestimmt.

Es ergab sich, dafs 25 CC. der ersten Fraction 12 CC.
der zweiten Fraction 2,5 CC.
der dritten Fraction 1,0 CC.
der vierten Fraction 0,6 CC.
Natronlösung zur Sättigung bedurften.

Von 25 weiteren Flaschen Destillat erforderte der ganze Inhalt einer Flasche nur einige Tropfen Natronlösung.

Eine gröfsere Menge als 2 Pfd. Johannisbrod für eine Operation anzuwenden, erwies sich als unvortheilhaft.

Dem Johannisbrod Schwefelsäure zuzusetzen, wie es Redtenbacher gethan, fand ich überflüssig, da eine durch Destillation mit Wasserdampf erschöpfte Portion Johannisbrod auf Zusatz von Schwefelsäure beim weiteren Durchleiten von Dampf kein saures Destillat mehr lieferte.

Die 4 bis 5 ersten Flaschen des Destillats von den verschiedenen Operationen wurden vereinigt mit kohlensaurem Natron gesättigt und die Lösung des Natronsalzes eingedampft. Die rückständige Salzmasse war braun gefärbt, sie wurde gewogen, mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure (gleiche Gewichtstheile Hydrat und Wasser) zersetzt und destillirt. Das Gewicht der öligen Säure, welches von 10 Pfd. Johannisbrod erhalten worden war, betrug 30 Grm.

Nach dem Trocknen mit wasserfreier Phosphorsäure wurde die Säure der fractionirten Destillation unterworfen. Sie wurde in folgende Portionen getrennt :

von 130 bis 150°
von 150 bis 155°
von 155 bis 185°.

Von jeder Portion der Säure wurden nun durch fractionirte Sättigung mit kohlensaurem Silber Silbersalze dargestellt.

Fraction 130 bis 150°.

Bei Darstellung der Silbersalze fand hier ziemlich bedeutende Reduction statt in Folge der Anwesenheit von Ameisensäure. Es wurden zwei Versuche je mit einer besonderen Portion Säure ausgeführt.

Erster Versuch :

I. Krystallisation. 0,238 Grm. Substanz gaben geglüht 0,132 Ag = 55,46 pC. Ag.

II. Krystallisation. 0,560 Grm. Substanz gaben geglüht 0,334 Ag = 59,64 pC. Ag.

III. Krystallisation. 0,376 Grm. Substanz gaben geglüht 0,230 Ag = 61,17 pC. Ag.

Zweiter Versuch :

I. Krystallisation. 0,187 Grm. Substanz gaben geglüht 0,105 Ag = 56,15 pC. Ag.

II. Krystallisation. 0,246 Grm. Substanz gaben geglüht 0,1515 Ag = 61,58 pC. Ag.

III. Krystallisation. 0,220 Grm. Substanz gaben geglüht 0,137 Ag = 62,27 pC. Ag.

Die Form der Silbersalze war bei der ersten Krystallisation die des isobuttersauren Silbers, die folgenden die eines Gemenges von essigsaurem und isobuttersaurem Silber, wie auch die Resultate der Analysen ergaben :

Buttersaures Silber = 55,38 pC. Ag.
Essigsaures Silber = 64,67 pC. Ag.

Fraction 150 bis 155°.

Erster Versuch :

I. Krystallisation. 0,284 Grm. Substanz gaben geglüht 0,157 Ag = 55,28 pC. Ag.

II. Krystallisation. 0,586 Grm. Substanz gaben geglüht 0,325 Ag = 55,46 pC. Ag.

III. Krystallisation. 0,3005 Grm. Substanz gaben geglüht 0,167 Ag = 55,57 pC. Ag.

Zweiter Versuch :

I. Krystallisation. 0,4572 Grm. Substanz gaben geglüht 0,2527 Ag = 55,27 pC. Ag.

II. Krystallisation. 0,261 Grm. Substanz gaben geglüht 0,1445 Ag = 55,36 pC. Ag.

III. Krystallisation. 0,155 Grm. Substanz gaben geglüht 0,0858 Ag = 55,35 pC. Ag.

Sämmtliche Krystallisationen zeigten sich in der Form, sowie im Silbergehalt und der Löslichkeit übereinstimmend mit isobuttersaurem Silber.

100 Theile Wasser lösen bei 16° 0,923 Theile des Salzes.

Im Mittel von zwei Versuchen :

I. 18,560 Grm. Lösung gaben 0,1246 AgCl; 100 Theile Wasser lösen 0,921 Theile Salz.

II. 17,333 Grm. Lösung gaben 0,117 AgCl; 100 Theile Wasser lösen 0,925 Theile Salz.

Die Elementaranalyse der Säure dieser Fraction lieferte folgende Resultate :

0,1497 Grm. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,300 Kohlensäure und 0,124 Wasser.

	Theorie		Versuch
C_4	48	54,54	54,65
H_8	8	9,09	9,14
O_2	32		

Aus der erhaltenen reinen Buttersäure wurde auch das Kalksalz dargestellt und analysirt. Die Krystallform, der Wasser- und Calciumgehalt, sowie die Löslichkeit lassen keinen Zweifel, dafs das untersuchte Salz isobuttersaurer Kalk war.

I. 0,305 Grm. Salz gaben geglüht 0,056 Kalk.

0,545 Grm. Salz verloren bei 100° 0,159 Wasser.

II. 0,4965 Grm. Salz verloren bei 100° 0,1455 Wasser.

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
$C_8H_{14}O_4$	174	57,23	—	—
Ca	40	13,15	13,11	—
$5\,H_2O$	90	29,60	29,17	29,30

100 Theile Wasser lösen bei 17° 35,5 Theile Salz.

Fraction 155 bis 185°.

Erster Versuch :

I. Krystallisation. 0,0485 Grm. Substanz gaben geglüht 0,0227 Ag = 46,80 pC. Ag.

II. Krystallisation. 0,1495 Grm. Substanz gaben geglüht 0,0816 Ag = 54,58 pC. Ag.

III. Krystallisation. 0,1398 Grm. Substanz gaben geglüht 0,076 Ag = 54,36 pC. Ag.

IV. Krystallisation. 0,1423 Grm. Substanz gaben geglüht 0,0788 Ag = 55,37 pC. Ag.

Zweiter Versuch :

I. Krystallisation. 0,189 Grm. Substanz gaben geglüht 0,0918 Ag = 48,57 pC. Ag.

II. Krystallisation. 0,210 Grm. Substanz gaben geglüht 0,115 Ag = 54,76 pC. Ag.

III. Krystallisation. 0,2215 Grm. Substanz gaben geglüht 0,1225 Ag = 55,30 pC. Ag.

Die beiden ersten Krystallisationen bestanden nicht aus Blättchen, sondern aus Wärzchen; diese lösten sich einmal getrocknet schwierig in Wasser. Der Silbergehalt derselben 48,57 pC. stimmt mit dem des capronsauren Silbers überein, welches 48,43 pC. Silber enthält.

Eine Elementaranalyse des Silbersalzes bestätigte noch weiter, dafs die Säure desselben die Zusammensetzung der Capronsäure besitzt.

0,1435 Grm. Salz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,170 Kohlensäure und 0,068 Wasser.

	Theorie		Versuch
Ag	108	—	—
C_6	72	32,28	32,26
H_{11}	11	4,93	5,26
O_2	32	—	—

Aus der Salzlösung, welche durch Zersetzung des Natronsalzes dieser Säure aus dem Johannisbrod mit Schwefelsäure als wässerige Schicht erhalten worden war, liefs sich noch ziemlich viel Säure durch Destillation gewinnen.

Gegen Ende der Destillation schied sich im Kühlrohr eine weifse krystallinische Substanz aus.

Dieselbe wurde gesammelt und mehrmals aus Aether umkrystallisirt. Sie liefs sich zwischen zwei Uhrgläsern durch Filtrirpapier sublimiren und wurde so in Krystallen erhalten, die mit denen der Benzoësäure die gröfste Aehnlichkeit zeigten.

Auch der Schmelzpunkt, welcher bei 120,5° gefunden wurde, spricht dafür, dafs die weifse Substanz Benzoësäure gewesen ist. Die erhaltene Menge reichte jedoch zu einer Analyse nicht aus.

Es geht aus dem Mitgetheilten hervor, dafs das Johannisbrod nicht allein Buttersäure und Ameisensäure, sondern auch noch ziemlich viel Essigsäure und etwas Capronsäure und Benzoësäure enthält und zwar alle in freiem Zustand.

Durch den Nachweis, dafs die in dem Johannisbrod enthaltene Buttersäure Isosäure ist, wurde zum erstenmal dargethan, dafs diese Säure in der Natur vorkommt.

Dafs sich dieselbe im Johannisbrod nicht durch Gährung gebildet haben kann, wie das Marsson vermuthet hat, konnte schon nach den bisherigen Erfahrungen über Gährungsbuttersäure als ziemlich sicher vorausgesetzt werden, ich glaube es aber durch den folgenden Versuch ganz aufser Zweifel gestellt zu haben.

Eine durch Destillation vollständig erschöpfte Portion Johannisbrod wurde unter Zusatz von Käse und Kreide in Gährung versetzt. Der Verlauf war der gewöhnliche der Buttersäuregährung. Die Säure wurde nach der Methode von Bensch *)

*) Ann. Chem. Pharm. **61**, 174.

gewonnen. Das Kalksalz wurde mit kohlensaurem Natron in das Natronsalz umgewandelt und dieses mit Schwefelsäure destillirt. Der Geruch des Destillats war der der Normalbuttersäure. Die Säure wurde wieder mit kohlensaurem Silber fractionirt gesättigt.

I. Krystallisation. 0,1815 Grm. Substanz gaben geglüht 0,1005 Ag = 55,37 pC. Ag.

II. Krystallisation. 0,1745 Grm. Substanz gaben geglüht 0,097 Ag = 55,57 pC. Ag.

III. Krystallisation. 0,1795 Grm. Substanz gaben geglüht 0,101 Ag = 56,26 pC. Ag.

IV. Krystallisation. 0,134 Grm. Substanz gaben geglüht 0,0785 Ag = 58,58 pC. Ag.

Das Löslichkeitsverhältnifs des Silbersalzes der I. Krystallisation :

100 Theile Wasser von 16° lösen im Mittel von zwei Versuchen 0,421 Theile Salz.

I. 14,587 Grm. Lösung gaben 0,0440 AgCl; 100 Theile Wasser lösen 0,412 Theile Salz.

II. 19,576 Grm. Lösung gaben 0,0617 AgCl; 100 Theile Wasser lösen 0,430 Theile Salz.

v. Gorup-Besanez hat, wie schon angegeben, in den schon ziemlich alten Früchten des Seifenbaums (Sapind. saponaria) ebenfalls Buttersäure aufgefunden, und hielt es für möglich, dafs diese Säure auch in den alten Tamarinden enthalten sei.

Da die Tamarinden viel Weinsäure enthalten und Nöllner die Butteressigsäure aus Weinsäure sich bilden sah, da ferner eine Lösung von Weinsäure nach einiger Zeit eine beträchtliche Menge von Essigsäure enthält, da endlich sowohl Ameisensäure als Buttersäure unter dem Einflufs oxydirender Agentien sowie von Fermenten aus der Weinsäure sich bilden können; so habe die Annahme nichts Unwahrscheinliches, dafs die Weinsäure durch Sauerstoffaufnahme theilweise in Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure zerfällt.

Da mir die Früchte des Seifenbaums nicht zu Gebot standen, so mufste ich die Untersuchung auf die Tamarinden beschränken. Das Verfahren zur Darstellung der Säure der Tamarinden war dasselbe wie beim Johannisbrod.

Die erhaltene Säure war in ihrem Geruch der Essigsäure auffallend ähnlich.

Bei Darstellung des Silbersalzes erhielt ich ebenfalls Reduction, wie v. Gorup-Besanez, nur nicht so bedeutend.

Die Form sowie der Silbergehalt der Silbersalze waren die vom essigsauren Silber.

I. Krystallisation. 0,1935 Grm. Substanz gaben geglüht 0,125 Ag = 64,5 pC. Ag.

II. Krystallisation. 0,1800 Grm. Substanz gaben geglüht 0,1165 Ag = 64,72 pC. Ag.

Essigsaures Silber enthält 64,67 pC. Ag.

Hier konnte ich also keine Buttersäure finden, vielleicht hatten die Tamarinden noch nicht das gehörige Alter.

So viel geht aber aus meinen Versuchen hervor, dafs die Tamarinden nicht wie das Johannisbrod fertig gebildete Buttersäure enthalten.

Leider hatte ich nicht die nöthige Zeit, um noch weiter Buttersäure von anderem Ursprung zu untersuchen.

Es wäre jedenfalls interessant gewesen, zu ermitteln, ob die Isobuttersäure noch weiter verbreitet in der Natur vorkommt.

Die vorstehende Arbeit ist in dem chemischen Laboratorium der königl. polytechnischen Schule zu München auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Erlenmeyer ausgeführt worden.